

DERWENT-ACC-NO: 1993-261525  
DERWENT-WEEK: 199333  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Composite sintered moulding for car parts, etc. -  
comprises silicon  
nitride silicon carbide and/or grain boundary glass phase  
with titanium nitride  
dissipated in the matrix

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO ELECTRIC CO [SUME]

PRIORITY-DATA:  
1991JP-0358625 (December 27, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 05178668 A	July 20, 1993	N/A
004	C04B 035/58	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP05178668A	N/A	1991JP-0358625
	December 27, 1991	

INT-CL (IPC): C04B035/58

ABSTRACTED-PUB-NO: JP05178668A

BASIC-ABSTRACT:

A sintered mouldings is composed of silicon nitride,  
carbide and/or grain  
boundary glass phase and is dissipated in fine grains of  
titanium nitride in the  
matrix, said matrix comprising (by vol) 45-95% silicon  
nitride 0.1-50% titanium  
nitride of average grain size : 5-500nm.

USE/ADVANTAGE - Used for car parts, wear and abrasion  
resistance tools. Has  
good rupture toughness and strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

posite has improved  
strength and toughness and excellent wear resistance.

CHOSE

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-A04; L02-H02B2;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-178668

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 4 B 35/58

識別記号  
1 0 2 G 8821-4G  
1 0 1 G 8821-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-358625

(22)出願日 平成3年(1991)12月27日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 松井 辰珠

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 小村 修

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 山川 晃

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 中村 勝成 (外1名)

(54)【発明の名称】 窒化ケイ素-窒化チタン複合焼結体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 強度と破壊韧性を同時に向上させた窒化ケイ素系焼結体、特に窒化ケイ素-窒化チタン複合焼結体、並びにその製造方法を提供する。

【構成】 窒化ケイ素の含有量が4.5~9.5体積%で、窒化ケイ素と炭化ケイ素及び/又は粒界ガラス相からなる母相中に、窒化チタン微粒子が分散している窒化ケイ素-窒化チタン複合焼結体。この焼結体はチタン元素を含む窒化ケイ素の有機前駆体又はこれと窒化ケイ素粉末を混合し、窒素又はアンモニア雰囲気中で熱処理し、得られた窒化ケイ素と窒化チタンの結晶質複合微粉末に焼結助剤を添加混合して焼結することにより製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化ケイ素の含有量が45～95体積%であり、窒化ケイ素と炭化ケイ素及び／又は粒界ガラス相とから構成される母相中に、窒化チタンの微粒子が分散していることを特徴とする窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体。

【請求項2】 窒化ケイ素及び炭化ケイ素の内部に分散している窒化チタンの体積率が0.1～50体積%で、その平均粒径が5～500nmであることを特徴とする、請求項1記載の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体。

【請求項3】 粒界ガラス相に分散している窒化チタンの体積率が0～25体積%で、その平均粒径が0.05～5μmであることを特徴とする、請求項1記載の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体。

【請求項4】 窒化ケイ素の結晶粒が短軸径3μm以下でアスペクト比20以下の柱状晶及び／又は平均粒径1μm以下の等軸晶からなることを特徴とする、請求項1記載の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体。

【請求項5】 チタン元素を含む窒化ケイ素の有機前駆体又はこれと非晶質又は $\alpha$ 型の窒化ケイ素粉末とを均一に混合し、窒素又はアンモニア雰囲気中にて1300～1800℃で1～100時間熱処理し、得られた窒化ケイ素と窒化チタンの結晶質複合微粉末に焼結助剤を添加混合した後、1400～1900℃で2～10時間焼結することを特徴とする窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体の製造方法。

【請求項6】 結晶質複合微粉末に含まれる窒化チタンの含有量が5～55体積%で、その平均粒径が1～500nmであることを特徴とする、請求項4記載の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車部品や耐摩工具等に使用される構造用セラミックス材料として優れた性能を有する窒化ケイ素系焼結体に関し、特にその強度と破壊韌性値を共に向上させた窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化ケイ素は強度、破壊韌性値、耐食性、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐酸化性等においてバランスのとれた材料であるため、切削工具からエンジン部品、核融合炉材等の広い範囲で利用されている。特に最近では、自動車エンジンやガスタービン等の高温構造用材料として注目を集めている。しかしながら、自動車エンジン等のように材料に対して高い信頼性が要求される分野に窒化ケイ素焼結体を使用するためには、破壊韌性を更に向上させて脆さを克服し、且つ同時に強度向上をも図ることが必要不可欠である。

## 【0003】 そのための一方法として、例えば特開昭6

2-265173号公報等に示されるように、窒化ケイ素マトリックスに炭化ケイ素ウイスカーを分散させる方法がある。この方法によれば、破壊の際に伸展する亀裂がウイスカーによってディフレクションしたり、ウイスカーの引き抜きや架橋により破壊韌性が向上すると考えられる。しかし、添加するウイスカーのサイズが約1～10μmのオーダーである上に、その凝集を機械的に完全に取り除くことは事実上困難であるため、これが粗大粒として破壊起点となるため、材料強度を低下させる欠点があった。

【0004】 又、例えば特開昭63-159256号公報等に示されるように、窒化ケイ素中に平均粒径が1μm以下の炭化ケイ素を均一に分散させ、窒化ケイ素を粒成長させて柱状結晶とする方法もある。しかし、この窒化ケイ素－炭化ケイ素複合焼結体においても、炭化ケイ素の割合が少ないと窒化ケイ素が柱状結晶になりやすいので、破壊韌性の向上が多少みられるが強度の向上は非常に少なく、逆に炭化ケイ素の割合が多いと窒化ケイ素の柱状結晶化が抑制され、強度は向上するものの破壊韌性が低下する結果となっていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記のごとく従来の窒化ケイ素系焼結体の高強度化又は高韌性化の試みにおいては、組織の微細化により強度を向上させると破壊韌性が低下し、逆にウイスカーを添加したり窒化ケイ素を粒成長させて柱状結晶を存在させることにより破壊韌性を向上させると強度の低下を招くため、強度と破壊韌性を同時に向上させることは極めて困難な現状である。

【0006】 本発明はかかる従来の事情に鑑み、粗大粒を含まない均一な微細粒子で構成されるか、粗大粒が存在してもそれが欠陥とならない組織とすることで、強度と破壊韌性を同時に向上させた窒化ケイ素系焼結体、特に窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体と、その製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体においては、窒化ケイ素の含有量が45～95体積%であり、窒化ケイ素と炭化ケイ素及び／又は粒界ガラス相とから構成される母相中に、窒化チタンの微粒子が分散していることを特徴とする。

【0008】 又、本発明の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体の製造方法は、チタン元素を含む窒化ケイ素の有機前駆体又はこれと非晶質又は $\alpha$ 型の窒化ケイ素粉末とを均一に混合し、窒素又はアンモニア雰囲気中にて1300～1800℃で1～100時間熱処理し、得られた窒化ケイ素と窒化チタンの結晶質複合微粉末に焼結助剤を添加混合した後、1400～1900℃で2～10時間焼結することを特徴とする。

## 【0009】

【作用】本発明においては、窒化ケイ素を主成分とする母相中に微細な窒化チタン粒子を均一に分散させるために、焼結原料粉として窒化ケイ素と微細な窒化チタンの複合した微粉末を使用する。即ち、窒素ケイ素の前駆体（プリカーサー）として分子中にケイ素と窒素を含有するポリシラザン等が知られているが、このポリシラザン等の分子中に更にチタン元素を組み込んだ有機前駆体を窒素又はアンモニア雰囲気中で加熱すると、熱分解と同時に窒化反応を起こして窒化ケイ素と共に微細な窒化チタンが生成されるので、かかるチタン含有有機前駆体を用いて製造した窒化ケイ素と窒化チタンの結晶質複合粉末を焼結原料粉として使用する。

【0010】具体的には、上記したチタン元素を含有する窒化ケイ素の有機前駆体のみか、又はこれと非晶質又は $\alpha$ 型の窒化ケイ素粉末とを混合し、窒素又はアンモニア雰囲気中にて1300～1800℃で1～100時間熱処理する。その結果、熱分解と窒化反応により、結晶質の窒化ケイ素が生成すると同時に、前駆体中の原子オーダーのチタンから極めて微細な窒化チタンが生成され、場合により炭化ケイ素が一部生成し、これらを含む微細な結晶質複合粉末が得られる。

【0011】この窒化ケイ素と窒化チタンの結晶質複合粉末中において窒化チタンの更に均一な分散を得るために、窒化ケイ素粉末表面を有機前駆体が均一に被覆した粉末を用いることが好ましく、かかる粉末は例えばチタン含有有機前駆体を有機溶媒に溶解させ、これに窒化ケイ素粉末を均一に混合した後、有機溶媒を蒸発乾燥して除去することにより得られる。

【0012】前記熱処理条件において、1300℃×1時間未満の熱処理では一般にチタン含有ポリシラザン等の有機前駆体の熱分解が生じせず、又1800℃×100時間を越える熱処理では複合粉末が凝集し、特に窒化チタンが粗大化するので好ましくない。本発明の熱処理条件の範囲内では、結晶質複合粉末中の窒化チタンが極めて微細になるが、条件を選ぶことにより窒化チタンの平均粒径を1～500nmの範囲にすることが好ましい。又、結晶質複合粉末中の窒化チタンの含有量は、有機前駆体中のチタン量及び窒化ケイ素粉末との混合比を調整することにより制御でき、複合焼結体の窒化ケイ素の含有量の関係から上記窒化チタン含有量を上記混合比からの換算で5～55体積%とすることが好ましく、5～25体積%とすることが更に好ましい。

【0013】上記のごとく製造した窒化ケイ素と窒化チタンの結晶質複合微粉末を、通常用いられている $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等の焼結助剤と混合し、窒素雰囲気中にて1400～1900℃の温度で2～10時間焼結することにより、窒化ケイ素の含有量が45～95体積%で、窒化ケイ素と炭化ケイ素及び／又は粒界相とから構成される母相中に、窒化チタンの微粒子が分散している本発明の窒化ケイ素－窒化チ

タン複合焼結体が得られる。焼結方法は通常の常圧焼結のほか、ホットプレス法等の方法も適用できる。

【0014】本発明の窒化ケイ素－窒化チタン複合焼結体中の窒化ケイ素の含有量を45～95体積%とする理由は、45体積%未満では窒化チタンが多すぎて凝集し、又ガス成分も多くなるため強度や破壊韌性等の窒化ケイ素本来の優れた特性が低下し、95体積%を越えると添加すべき焼結助剤の量が少くなり過ぎて緻密な焼結体が得られないからである。又、上記窒化ケイ素の結晶粒は短軸径が3μm以下、好ましくは0.5μm以下であり、アスペクト比が20以下、好ましくは10以下の柱状晶、及び／又は平均粒径1μm以下の等軸晶からなることが好ましい。更に、この複合焼結体の母相は窒化ケイ素のほかに、焼結助剤に由来する粒界ガラス相と、場合により生成する炭化ケイ素を含んでいる。

【0015】又、この複合焼結体の母相中には、微細な窒化チタンが分散相として均一に分散され、このような構造をとることにより焼結体の高強度化並びに高韌性化を同時に達成することができる。即ち、母相の窒化ケイ素及び炭化ケイ素の粒内に熱膨張係数の大きな窒化チタン微粒子が分散することによって、焼結温度から室温への冷却時に母相結晶粒内に熱膨張係数のミスマッチによる残留圧縮応力が発生し、破壊の際に亀裂先端部にこの応力場がかかることにより亀裂の発生及び進展に対する抵抗が増大するので、破壊韌性が向上する。又、窒化チタンはナノメーターサイズの微粒子として均一に分散しているので、欠陥サイズの増大につながらず、従って破壊韌性の向上が強度の向上に反映される。更に、母相粒内の窒化チタン粒子のまわりの応力場によって歪みが発生し、窒化チタンを中心に転位の移動が促進されるので、転位面がサブ粒界を形成して見掛け上母相粒子が微細化し、これによっても強度の向上が期待される。

【0016】窒化ケイ素及び炭化ケイ素の粒内及び粒界に分散している窒化チタンについては、粒内及び粒界での体積率が少なすぎると上記の高強度化及び高韌性化の効果が發揮されず、多すぎても窒化チタン粒子同士の合体が起きてしまうので、母相粒内には0.1～50体積%、好ましくは5～15体積%、及び粒界ガラス相内には0～25体積%、好ましくは5～10体積%が望ましい。又、窒化チタンの粒内における平均粒径は、大きすぎると残留圧縮応力による窒化ケイ素粒子の強化効果が低下するので500nm以下が好ましく、小さすぎると結晶格子間に固溶してしまうので5nm以上とする。粒界ガラス相内の窒化ケイ素の平均粒径は0.05～5μmの範囲が好ましい。

【0017】

【実施例】Ti含有量の異なるチタン含有ポリシラザンをメチレンクロライドにそれぞれ溶解し、これらの溶液に非晶質の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末（平均粒径0.3μm）を表1に示す配合重量比で混合分散させた後、メチレンクロラ

イドを蒸発させた。得られた各乾燥粉末を窒素ガス中ににおいて表1に示す温度と時間で熱処理することにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiN}$ 結晶質複合粉末を合成した。得られた各複合粉末に含まれるTiNの平均粒径と含有量を表1

試料	配合重量比 Ti-ボリシラザン : $\text{Si}_3\text{N}_4$	熱処理温度(°C)	熱処理	TiN平均粒径(nm)	TiN含有量
			時間(hr)	(体積%)	
1*	1 : 0	1500	10	200	52
2	1 : 0	1500	10	110	40
3	4 : 1	1600	10	120	35
4	3 : 1	1500	16	58	20
5	3 : 1	1600	16	70	20
6	2 : 1	1550	20	60	8.0
7	2 : 1	1650	20	80	8.0
8	1 : 1	1600	16	30	5.0
9	1 : 1	1600	50	100	5.2
10	1 : 2	1600	24	60	2.6
11	1 : 2	1700	24	70	2.6
12*	1 : 2	1700	24	70	2.6
13*	0 : 1	1500	10	—	0

(注) \*を付した試料1、12、13は比較例である(以下同じ)。

【0019】上記の各 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiN}$ 結晶質複合粉末に、焼結助剤として5vol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ と3vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加混合して圧粉体とし、これを窒素ガス雰囲気中において下記表2に示す温度と時間で焼結を行った。得られた各 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiN}$ 複合焼結体について、母相の粒内及び粒界に存在するTiN粒子の平均粒径並びに体積率を測定し、更に各焼結体の3点曲げ強度 $\alpha_{4b}$ と破壊靭性

$K_{IC}$ を測定し、結果を下記表2に併せて示した。又、Tiを含まない $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶質粉末(試料13)についても同様の焼結を行い、得られたTiNを含まない通常の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体について同じく特性等を測定した結果を表2に示した。

#### 【0020】

【表2】

試料	焼結温度(°C)	焼結時間(hr)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 含有量(vol%)	TiNの粒径/体積率		$\alpha_{4b}$ (MPa)	$K_{IC}$ (MPam <sup>1/2</sup> )
				粒内	粒界		
1*	1700	2	40	180nm/5%	300nm/47%	84	6.0
2	1650	2	65	120nm/30%	150nm/8%	137	6.8
3	1650	2	55	150nm/25%	200nm/6%	140	7.5
4	1700	2	70	70nm/10%	120nm/5%	201	11.5
5	1600	5	70	80nm/10%	150nm/5%	198	10.3
6	1800	5	70	70nm/6%	300nm/2%	185	9.5
7	1650	5	70	90nm/5%	120nm/1%	192	10.8
8	1750	5	75	50nm/3%	90nm/2%	169	8.4
9	1700	2	75	200nm/3%	300nm/2%	178	7.5
10	1900	10	85	80nm/1.4%	180nm/0.2%	137	6.9
11	1800	6	85	100nm/1.5%	190nm/0.3%	140	7.2
12*	1800	6	97.4	なし	100nm/2.6%	(焼結できず)	
13*	1800	3	92	—	—	119	6.8

(注) 試料12は焼結助剤無添加であり、焼結しなかった。

【0021】上記表2の結果から、窒化チタンを含まない比較例及び窒化チタンの多すぎる比較例の各試料と比較して、本発明例の試料はいずれも同等又はそれ以上の破壊靭性値を有しながら、同時に強度が向上していることが分かる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明によれば、強度及び破壊靭性ともに優れた窒化ケイ素系セラミックスを得ることができ、高強度且つ高靭性で高い信頼性が要求される自動車エンジンをはじめとする各種の高温構造用材料として有用である。